

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2003年 4月30日

出 願 番 号

Application Number:

特願2003-125065

[ ST.10/C ]:

[ JP 2003-125065 ]

出 願 人

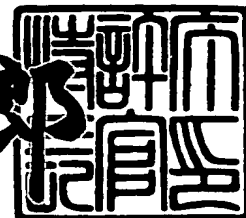
Applicant(s):

日本ピストンリング株式会社

2003年 5月27日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3039375

【書類名】 特許願  
【整理番号】 NY2512  
【提出日】 平成15年 4月30日  
【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿  
【国際特許分類】 C22C 38/00  
F01L 3/02

【発明者】

【住所又は居所】 栃木県下都賀郡野木町野木 1 1 1 1 番地 日本ピストン  
リング株式会社 栃木工場内

【氏名】 佐藤 賢一

【発明者】

【住所又は居所】 栃木県下都賀郡野木町野木 1 1 1 1 番地 日本ピストン  
リング株式会社 栃木工場内

【氏名】 垣内 新

【発明者】

【住所又は居所】 栃木県下都賀郡野木町野木 1 1 1 1 番地 日本ピストン  
リング株式会社 栃木工場内

【氏名】 高橋 輝夫

【特許出願人】

【識別番号】 390022806

【氏名又は名称】 日本ピストンリング株式会社

【代理人】

【識別番号】 100099531

【弁理士】

【氏名又は名称】 小林 英一

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-191176

【出願日】 平成14年 6月28日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 018175

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9707453

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 バルブシート用鉄基焼結合金材およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基地相中に硬質粒子を分散させた鉄基焼結合金材であって、前記硬質粒子を面積率で 5～40%分散させ、かつ気孔率が体積率で12～25%であり、焼結後密度が $6.1 \sim 6.9\text{g/cm}^3$ であることを特徴とするバルブシート用鉄基焼結合金材。

【請求項 2】 基地相中に硬質粒子を分散させた鉄基焼結合金材であって、前記基地相と前記硬質粒子を含む基地部の組成が、質量%で、Ni : 2.0 ～23.0%、Cr : 4.0 ～15.0%、Mo : 4.0 ～15.0%、Cu : 0.2 ～3.0 %、Co : 3.0 ～13.0%、V : 0.1 ～0.5 %、Mn : 0.1 ～0.5 %、W : 0.2 ～6.0 %、C : 0.8 ～2.0 %、Si : 0.1 ～1.0 %、S : 0.1 ～1.0 %のうちから選ばれた 1 種または 2 種以上を合計で10.0～40.0%含有し、残部が実質的にFeからなる組成を有し、前記硬質粒子が、C、Cr、Mo、Co、Si、Ni、S、Feのうちから選ばれた 1 種または 2 種以上の元素からなる粒子であり、該硬質粒子を面積率で 5～40%分散させ、かつ気孔率が体積率で12～25%であり、焼結後密度が $6.1 \sim 6.9\text{g/cm}^3$ であることを特徴とするバルブシート用鉄基焼結合金材。

【請求項 3】 前記基地相中に、さらに固体潤滑剤粒子を面積率で0.3 ～3.5 %分散させることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のバルブシート用鉄基焼結合金材。

【請求項 4】 前記固体潤滑剤粒子が、硫化物および弗化物のうちから選ばれた 1 種または 2 種以上であることを特徴とする請求項 3 に記載のバルブシート用鉄基焼結合金材。

【請求項 5】 原料粉を金型に充填し、圧縮・成形し圧粉体を得る成形工程と、該圧粉体を保護雰囲気中で加熱し焼結させて焼結体を得る焼結工程と、を有する鉄基焼結合金材の製造方法であって、前記原料粉が、原料粉全量に対し質量%で、純鉄粉を20～70%と、C、Ni、Cr、Mo、Cu、Co、W、V、Mnのうちから選ばれた 1 種または 2 種以上を合計で 3～30%含有し残部実質的にFeからなる合金鉄粉を10～50%と、C、Cr、Mo、Co、Si、Ni、S、Feのうちから選ばれた 1 種ま

たは2種以上の元素からなる硬質粒子粉を5～40%と、を配合し、混合したものであり、前記焼結体が焼結後密度で $6.1 \sim 6.9\text{g/cm}^3$ 、気孔率が体積率で12～25%を有するように、前記成形工程の圧縮・成形条件、および前記焼結工程の焼結条件を調整することを特徴とするバルブシート用鉄基焼結合金材の製造方法。

【請求項6】 前記原料粉に、さらに固体潤滑剤粒子粉を原料粉全量100重量部に対し0.2～3.0重量部を配合することを特徴とする請求項5に記載のバルブシート用鉄基焼結合金材の製造方法。

【請求項7】 前記合金鉄粉の一部または全部に代えて、Ni、Cr、Mo、Cu、Co、V、Mn、W、Cのうちから選ばれた1種または2種以上の合金元素粉を合計で、原料粉全量に対し、質量%で、0.3～15%配合することを特徴とする請求項5または6に記載のバルブシート用鉄基焼結合金材の製造方法。

【請求項8】 請求項1ないし4のいずれかに記載のバルブシート用鉄基焼結合金材を素材とすることを特徴とする鉄基焼結合金製バルブシート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、焼結合金材に係り、とくに内燃機関用のバルブシートに好適な鉄基焼結合金材に関する。

【0002】

【従来の技術】

バルブシートは、燃焼ガスのシールとバルブを冷却する役割を担ってエンジンのシリンダーヘッドに圧入されて使用されてきた。バルブシートは、耐熱性、耐摩耗性、耐食性に加えて、相手材であるバルブを摩耗させないため、相手攻撃性が低いことが要求される。

【0003】

近年、自動車エンジンにおいて、長寿命化、高出力化、排出ガス浄化、燃費向上等に対する改善要求が一段と高まっている。このため、自動車エンジン用バルブシートに対しても、従来にも増して厳しい使用環境に耐えることが要求され、耐熱性、耐摩耗性をより一層向上させる必要が生じてきた。

このような要求に対し、例えば、特許文献 1 には、基地相中に硬質粒子として、Cr-Mo-Si-Co 系合金粒子を面積率で 10～30% 分散させ、かつ気孔率が体積率で 1～10% とするバルブシート用鉄基焼結合金材が提案されている。このバルブシート用鉄基焼結合金材は、原料粉を金型に充填し、圧縮・成形し圧粉体を得る成形工程と、該圧粉体を保護雰囲気中で 900 ～1200℃ の温度範囲に加熱し焼結させて 1 次焼結体を得る 1 次焼結工程と、該 1 次焼結体を再圧または鍛造し高密度の再圧体または鍛造体を得る再圧／鍛造工程と、該再圧体または該鍛造体を保護雰囲気中で 1000～1200℃ の温度範囲で焼結する 2 次焼結工程とからなる製造工程で製造できるとしている。特許文献 1 に記載された技術によれば、高密度焼結体を得られ、高温強度と熱伝導率が向上した鉄基焼結合金材が得られるとしている。

## 【 0 0 0 4 】

また、特許文献 2 には、質量%で、15～30% のバルブ鋼粉末、0～10% の Ni、0～5% の Cu、5～15% のフェロアロイ粉末、0～15% の工具鋼粉末、0.5～5% の固形滑剤、0.5～2.0% のグラファイト、0.3～1.0% の一次滑剤、および残部として実質的に低合金鋼粉末を含んでなる混合物を、圧縮成形して、6.7～7.0g/cm<sup>3</sup> の範囲の未加工密度、好ましくは 6.8～7.0g/cm<sup>3</sup>、最も好ましくは 6.9g/cm<sup>3</sup> の密度まで、プレスして少なくとも略網状付形物としたのち、焼結する、好ましくはバルブシートインサート用の、粉末冶金部品の製造方法が記載されている。特許文献 2 に記載された技術によれば、一段プレス焼結法でも比較的高密度が得られ、耐摩耗性、耐高温性、高いクリープ強度および高い疲労強度が得られ、さらに耐腐食性が向上し、機械加工性も向上するとしている。

## 【 0 0 0 5 】

## 【特許文献 1】

特開 2000-54087 号公報

## 【特許文献 2】

特開 2000-160307 号公報

## 【 0 0 0 6 】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、特許文献 1 に記載された技術では、気孔率 1～10% という高密

度焼結体を得るために、焼結体の再圧／鍛造処理とさらに二次焼結処理を必要とし、工程が複雑となり、製品コストの高騰をもたらすという問題がある。特許文献2に記載された技術では、一段成形一段焼結法で比較的高い密度が得られるとしているが、高密度を得るために難しい工程を必要とし、製品コストの高騰をもたらすという問題がある。

## 【0007】

最近では、地球環境保全の観点から、ガソリンエンジン（内燃機関）では、燃費の向上が強く要求され、従来の内燃機関の混合気の空燃比（ $A/F$  値＝約10）と比較して、空燃比（ $A/F$  値）を約12と高く設定されて運転されるようになっている。その結果、内燃機関運転時のガソリンによる冷却効果が少なくなること、また理論空燃比に近づくことにより最高燃焼温度が非常に高くなり、バルブシートに掛かる熱負荷が著しく増加するという問題がある。

## 【0008】

また、ガソリンエンジンにおける混合気の $A/F$  値が高くなると、燃焼ガスが従来より清浄となり、バルブやバルブシートの潤滑に効果があるといわれている燃焼生成物の付着が減少し、耐摩耗性が低下するという問題もあった。

さらに、ガソリンエンジンにおけるこのような燃焼状況の変化に伴い、バルブやバルブシートの表面に生成する酸化鉄が従来にくらべ減少し、そのため、凝着摩耗が生じやすくなり、バルブやバルブシートが著しく摩耗するという問題があった。

## 【0009】

本発明は、上記した従来技術の問題を有利に解決し、最近の高い $A/F$  値の混合気を使用するガソリンエンジン（内燃機関）においてとくに好適な、高温強度、クリープ強度、疲労強度に優れるうえ、さらに耐摩耗性に優れ、かつ酸化鉄生成特性に優れた、バルブシート用鉄基焼結合金材およびその製造方法を提案することを目的とする。

## 【0010】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記した課題を達成するためにバルブシートの耐摩耗性向上に



影響する要因について鋭意検討した。その結果、上記したような最近の内燃機関、とくにA/F値が高く設定されるガソリンエンジン（内燃機関）の運転環境下では、内燃機関の運転中の熱負荷によりバルブシートの摺動面に生成する酸化鉄の生成量がバルブおよびバルブシートの耐摩耗性に大きく影響することを知見した。高密度化したバルブシートでは気孔率が少ないため、バルブシートの摺動面に生成する酸化鉄の生成量がさらに少なくなり、凝着摩耗を生じやすくなりバルブおよびバルブシートの摩耗がさらに顕著となるのである。また、本発明者らの検討によれば、焼結体密度に依存する機械的強度は耐摩耗性に対する影響が少ないことを知見した。

## 【 0 0 1 1 】

このようなことから、本発明者らは、焼結体密度を増加することなく、強度、クリープ強度等、疲労強度を確保できるようにしたうえで、原料粉を、比較的低い密度の圧粉成形体となるように成形したのち焼結し、焼結体密度を比較的低くし気孔率を適正範囲に調整し、焼結体に比較的多くの微小空孔を存在させることにより、内燃機関運転時の熱負荷による酸化鉄の生成が促進され、バルブとバルブシートとのなじみ性が向上し、その結果耐摩耗性が向上することを見出した。

## 【 0 0 1 2 】

本発明は、上記したような知見に基づき、さらに検討を加えて完成されたものである。

すなわち、本発明は、基地相中に硬質粒子を分散させた鉄基焼結合金材であって、前記硬質粒子を面積率で5～40%分散させ、かつ気孔率が体積率で12～25%であり、焼結後密度が $6.1 \sim 6.9 \text{g/cm}^3$ であることを特徴とするバルブシート用鉄基焼結合金材であり、また、本発明では、前記基地相と前記硬質粒子を含む基地部の組成が、Ni: 2.0 ～23.0%、Cr: 4.0 ～15.0%、Mo: 4.0 ～15.0%、Cu: 0.2 ～3.0 %、Co: 3.0 ～13.0%、V: 0.1 ～0.5 %、Mn: 0.1 ～0.5 %、W: 0.2 ～6.0 %、C: 0.8 ～2.0 %、Si: 0.1 ～1.0 %、S: 0.1 ～1.0 %のうちから選ばれた1種または2種以上を合計で10.0～40.0%含有し、残部が実質的にFeからなる組成を有し、前記硬質粒子が、C、Cr、Mo、Co、Si、Ni、S、Feのうちから選ばれた1種または2種以上の元素からなる粒子であることが好ましい。ま

た、本発明では、前記基地相中に、さらに固体潤滑剤粒子を面積率で0.2 ～3.5 %分散させることが好ましく、また、本発明では、前記固体潤滑剤粒子が、硫化物および弗化物のうちから選ばれた1種または2種以上であることが好ましい。

#### 【0013】

また、本発明は、原料粉を金型に充填し、圧縮・成形し圧粉体を得る成形工程と、該圧粉体を保護雰囲気中で加熱し焼結させて焼結体を得る焼結工程と、を有する鉄基焼結合金材の製造方法において、前記原料粉が、純鉄粉と合金鉄粉と硬質粒子粉との合計量（原料粉全量）に対し、質量%で、純鉄粉を20～70%、C、Ni、Cr、Mo、Cu、Co、W、V、Mnのうちから選ばれた1種または2種以上を合計で3～30%含有し残部実質的にFeからなる合金鉄粉を10～50%、C、Cr、Mo、Co、Si、Ni、S、Feのうちから選ばれた1種または2種以上の元素からなる硬質粒子粉を5～40%、あるいはさらに固体潤滑剤粉を原料粉全量100重量部に対し0.2～3.0重量部、それぞれ配合し、混合したものであり、前記焼結体が焼結後密度で6.1～6.9g/cm<sup>3</sup>、気孔率が体積率で12～25%を有するように、前記成形工程の圧縮・成形条件、焼結工程の焼結条件を調整することを特徴とするバルブシート用鉄基焼結合金材の製造方法であり、また、本発明では、前記合金鉄粉の一部または全部に代えて、Ni、Cr、Mo、Cu、Co、V、Mn、W、Cのうちから選ばれた1種または2種以上の合金元素粉を合計で、純鉄粉、合金鉄粉および合金元素粉、硬質粒子粉の合計量（原料粉全量）に対し質量%で、0.3～15%配合することが好ましい。

#### 【0014】

また、本発明は、上記したバルブシート用鉄基焼結合金材のいずれかを素材とし、製造された鉄基焼結合金製バルブシートである。

#### 【0015】

#### 【発明の実施の形態】

本発明のバルブシート用鉄基焼結合金材は、基地相と、基地相中に分散した硬質粒子、あるいはさらに基地相中に分散した固体潤滑剤粒子と、気孔と、からなる焼結体である。

基地相と硬質粒子を含む基地部の組成が、質量%で、Ni：2.0～23.0%、Cr：

4.0 ～15.0%、Mo：4.0 ～15.0%、Cu：0.2 ～3.0 %、Co：3.0 ～13.0%、V：0.1 ～0.5 %、Mn：0.1 ～0.5 %、W：0.2 ～6.0 %、C：0.8 ～2.0 %、Si：0.1 ～1.0 %、S：0.1 ～1.0 %のうちから選ばれた1種または2種以上を合計で10.0～40.0%含有し、残部が実質的にFeからなる組成を有することが好ましい。

## 【0016】

Ni、Cr、Mo、Cu、Co、V、Mn、W、C、Si、Sはいずれも、基地相および硬質粒子中に含まれ、耐摩耗性を向上させる元素であり、1種または2種以上選択して合計で10.0～40.0質量%含有できる。

Niは、耐摩耗性向上に加えて、硬さ、耐熱性を向上させる元素であるが、2.0質量%未満では、上記した効果が認められない。一方、23.0質量%を超えて含有すると、相手攻撃性が増加する。なお、好ましくは5.0質量%以上である。

## 【0017】

Crは、基地相および硬質粒子中に含まれ、耐摩耗性向上に加えて、硬さ、耐熱性を向上させる元素であるが、4.0質量%未満では、上記した効果が認められない。一方、15.0質量%を超えて含有すると、相手攻撃性が増加する。

Moは、基地相および硬質粒子中に含まれ、耐摩耗性向上に加えて、硬さ、耐熱性を向上させる元素であるが、4.0質量%未満では、上記した効果が認められない。一方、15.0質量%を超えて含有すると、相手攻撃性が増加する。

## 【0018】

Cuは、基地相を強化し、耐摩耗性向上に加えて、硬さを増加させる元素であるが、0.2質量%未満では、上記した効果が認められない。一方、3.0質量%を超えて含有すると、相手攻撃性が増加する。

Coは、耐摩耗性向上に加えて、硬質粒子と基地相との結合を強化する作用を有し、さらに、耐熱性を向上させる作用を有する元素であるが、3.0質量%未満では、上記した効果が認められない。一方、13.0質量%を超えて含有すると、相手攻撃性が増加する。

## 【0019】

Vは、基地相を強化し、耐摩耗性向上に加えて、硬さを増加させる元素である

が、0.1 質量%未満では、上記した効果が認められない。一方、0.5 質量%を超えて含有すると、相手攻撃性が増加する。

Mnは、基地相を強化し、耐摩耗性向上に加えて、硬さを増加させる元素であるが、0.1 質量%未満では、上記した効果が認められない。一方、0.5 質量%を超えて含有すると、相手攻撃性が増加する。

#### 【0 0 2 0】

Wは、基地相を強化し、耐摩耗性向上に加えて、硬さを増加させる元素であるが、0.2 質量%未満では、上記した効果が認められない。一方、6.0 質量%を超えて含有すると、相手攻撃性が増加する。

Cは、耐摩耗性向上に加えて、基地相強化及び焼結拡散性を向上させる元素であるが、0.8 質量%未満では、上記した効果が認められない。一方、2.0 質量%を超えて含有すると、相手攻撃性が増加する。

#### 【0 0 2 1】

Si、Sは、耐摩耗性向上に加えて、基地相の強度を向上させる元素であるが、それぞれ、Si : 0.1 質量%、S : 0.1 質量%未満では上記した効果が認められない。一方、Si : 1.0 質量%、S : 1.0 質量%を超えて含有すると相手攻撃性が増加する。

なお、上記した成分の含有量合計が、10.0質量%未満では、基地相の硬さ、高温強度やクリープ強度等高温特性が低下する。一方、合計で40.0質量%を超えると、相手攻撃性が増加する。このため、本発明では上記した成分の含有量合計を10.0～40.0質量%の範囲に限定することが好ましい。

#### 【0 0 2 2】

なお、基地部では、上記した成分以外の残部は実質的にFeである。

また、基地相中に分散する硬質粒子は、耐摩耗性の向上に寄与し、その分散量は、本発明では、面積率で、5.0 ～40.0%とする。硬質粒子が面積率で5.0 %未満では、上記した効果が期待できない。一方、40.0%を超えて分散すると、相手攻撃性が増加する。このため、本発明では硬質粒子は面積率で5.0 ～40.0%に限定した。なお、好ましくは面積率で10.0～30.0%である。

#### 【0 0 2 3】

上記した基地相中に分散する硬質粒子は、C、Cr、Mo、Co、Si、Ni、S、Feのうちから選ばれた1種または2種以上の元素からなる粒子とすることが好ましい。硬質粒子は上記した組成を有し、さらに、Hv600～1200の範囲の硬さを有することが好ましい。硬質粒子の硬さがHv 600未満では耐摩耗性が低下し、一方、Hv 1200を超えると靱性が低下し、欠けやクラックの発生の危険性が増大する。

## 【 0 0 2 4 】

このような硬質粒子としては、Cr-W-Co系金属間化合物粒子、Ni-Cr-Mo-Co系金属間化合物粒子、Fe-Mo合金粒子、Fe-Ni-Mo-S系合金粒子、Fe-Mo-Si合金粒子が例示される。

Cr-W-Co系金属間化合物粒子は、質量%で、Co: 5.0～20.0%、W: 10.0～30.0%を含有し残部実質的にCrからなる金属間化合物である。Ni-Cr-Mo-Co系金属間化合物粒子は、質量%で、Ni: 5.0～20.0%、Cr: 15.0～30.0%、Mo: 17.0～35.0%、残部実質的にCoからなる金属間化合物である。Fe-Mo合金粒子は、質量%で、Mo: 50.0～70.0%、残部実質的にFeからなる合金粒子である。また、Fe-Ni-Mo-S系合金粒子は、質量%で、Ni: 50.0～70.0%、Mo: 20.0～40.0%、S: 1.0～5.0%、残部実質的にFeからなる合金粒子である。Fe-Mo-Si合金粒子は、質量%で、Si: 5.0～20.0%、Mo: 20.0～40.0%、残部実質的にFeからなる合金粒子である。

## 【 0 0 2 5 】

また、本発明では、基地相中に上記した硬質粒子に加えてさらに固体潤滑剤粒子を分散させてもよい。固体潤滑剤粒子は、被削性、耐摩耗性を向上させ、相手攻撃性を減少させる効果を有する。固体潤滑剤粒子としては、MnS、MoS<sub>2</sub>などの硫化物およびCaF<sub>2</sub>などの弗化物のうちから選ばれた1種または2種以上、あるいはそれらを混合したものとするのが好ましい。固体潤滑剤粒子は、面積率で、合計0.3～3.5%分散させることが好ましい。固体潤滑剤粒子量が0.3%未満では、固体潤滑剤粒子量が少なく被削性が悪化し、凝着の発生が促進され、耐摩耗性が低下する。一方、固体潤滑剤粒子を3.5%を超えて分散させても、効果が飽和し含有量に見合う効果が期待できなくなる。このため、固体潤滑剤粒子は面積率で0.3～3.5%に限定することが好ましい。

## 【 0 0 2 6 】

また、本発明のバルブシート用鉄基焼結合金材は、体積率で気孔率：12～25%の気孔を含む。気孔の存在は、高温強度、疲労強度、熱伝導率に影響するが、気孔率が12%未満では、とくにA/F値の高い混合気を使用する内燃機関運転時には、とくに耐摩耗性に有効な酸化鉄の生成が不十分となる。一方、気孔率が25%を超えると、常温強度、高温強度等、強度の低下が著しくなる。このため、本発明では、気孔率を、体積率で12～25%に限定した。なお、本発明でいう気孔率は画像解析法で測定した値を用いるものとする。

## 【 0 0 2 7 】

また、本発明のバルブシート用鉄基焼結合金材は、 $6.1 \sim 6.9\text{g/cm}^3$ の焼結後密度を有する。焼結後密度は、高温強度、疲労強度、熱伝導率に影響し、焼結後密度が $6.1 \text{ g/cm}^3$ 未満では、これらの強度、熱伝導率の低下が著しい。一方、 $6.9\text{g/cm}^3$ を超えると、とくにA/F値の高い混合気を使用する内燃機関運転時に、耐摩耗性に有効な酸化鉄の生成が不十分となるうえ、密度向上のために工程が複雑となり、製造コストの高騰を招く。このため、本発明では焼結後密度を $6.1 \sim 6.9\text{g/cm}^3$ の範囲に限定した。

## 【 0 0 2 8 】

なお、基地相の組織は、前記硬質粒子を除く基地相面積を100 %とする面積率で、30～60%のパーライト相と、40～70%の高合金拡散相からなる組織とするのが好ましい。

本発明の鉄基焼結合金材を得るには、まず、上記した基地相と硬質粒子とを含む基地部組成となるように、原料粉として、原料粉全量（純鉄粉、合金鉄粉、硬質粒子粉の合計量）に対する質量%で、純鉄粉を20～70%、Ni、Cr、Mo、Cu、Co、V、Mn、W、Cのうちから選ばれた1種または2種以上を合計で3～30%含有し残部実質的にFeからなる合金鉄粉を10～50%、C、Cr、Mo、Co、Si、Ni、S、Feのうちから選ばれた1種または2種以上の元素からなる硬質粒子粉を5～40%、配合し、あるいはさらに固体潤滑剤粉を原料粉全量（純鉄粉、合金鉄粉、硬質粒子粉の合計量）100重量部に対し0.2～3.0重量部配合し、混練して混合粉とする。なお、潤滑剤としてさらにステアリン酸亜鉛等を配合してもよい。

## 【 0 0 2 9 】

原料粉として配合する、純鉄粉の配合量が、20質量%未満では、耐摩耗性向上に有効な酸化鉄の生成量が不足し、耐摩耗性が低下する。一方、70質量%を超えると、酸化鉄の生成量は多くなるが、基地相硬さが低下し、酸化鉄が生成する前の運転初期の段階で耐摩耗性が低下する。

また、合金鉄粉は、基地相硬さ、高温強度を増加させるために配合するが、合金鉄粉の配合量が、10%未満では、上記した効果が不足し、一方、50%を超えると、上記した効果が飽和し配合量に見合う効果が期待できず、経済的に不利となる。合金鉄粉は、Ni、Cr、Mo、Cu、Co、V、Mn、W、Cのうちから選ばれた1種または2種以上を合計で3～30質量%含有し残部実質的にFeからなる。合金鉄粉中の、Ni、Cr、Mo、Cu、Co、V、Mn、W、Cのうちから選ばれた1種または2種以上の含有量が合計で3質量%未満では、上記したような合金鉄粉配合の効果が認められない。一方、合金鉄粉中に上記した合金元素が合計で30質量%を超えて含有しても、上記した効果が飽和し配合量に見合う効果が期待できず、経済的に不利となる。

## 【 0 0 3 0 】

C、Cr、Mo、Co、Si、Ni、S、Feのうちから選ばれた1種または2種以上の元素からなる硬質粒子粉は、耐摩耗性向上の観点から配合されるが、その配合量が原料粉全量に対する質量%で5%未満では、上記した効果が期待できない。一方、40%を超えて配合すると、相手攻撃性が増加する。

また、固体潤滑剤粒子粉は、被削性、耐摩耗性を向上させ、相手攻撃性を減少させるために必要に応じ配合されるが、配合量が原料粉全量（純鉄粉、合金鉄粉、硬質粒子粉の合計量）100重量部に対し0.2重量部未満では、被削性が悪化し、耐摩耗性が低下する。一方、3.0重量部を超えて配合しても、効果が飽和し含有量に見合う効果が期待できなくなる。

## 【 0 0 3 1 】

また、本発明では、上記した合金鉄粉の一部または全部に代えて、Ni、Cr、Mo、Cu、Co、V、Mn、W、Cのうちから選ばれた1種または2種以上の合金元素粉を合計で、原料粉全量（純鉄粉、合金鉄粉および合金元素粉、硬質粒子粉の合計

量) に対し質量%で、0.3 ~15%配合することが好ましい。Ni、Cr、Mo、Cu、Co、V、Mn、W、C粉はいずれも基地相硬さ、高温強度を高めるために、合金鉄粉に代えて選択して配合することができる。これら合金元素粉の合計配合量が0.3質量%未満では、基地相硬さ、高温強度が低く、耐摩耗性が低下する。一方、15質量%を超えて配合しても、効果が飽和し含有量に見合う効果が期待できなくなる。

## 【0032】

上記した純鉄粉、合金鉄粉および合金元素粉、硬質粒子粉、あるいはさらに固体潤滑剤粉を所定量配合し、混合・混練して混合粉とすることが好ましい。

本発明では、これら混合粉を金型に充填し、成形プレス等により圧縮・成形し圧粉体を得る成形工程と、ついで、圧粉体をアンモニア分解ガス等の保護雰囲気中で、好ましくは1000~1200℃の温度範囲に加熱し焼結して焼結体とする焼結工程と、を経てバルブシート用鉄基焼結合金材とする。

## 【0033】

本発明では、焼結体の焼結後密度が $6.1 \sim 6.9 \text{ g/cm}^3$ 、気孔率が体積率で12~25%となるように、成形工程の圧縮成形の条件、および焼結工程の焼結条件、を調整することが好ましい。成形工程では、圧粉体の密度を $6.2 \sim 7.0 \text{ g/cm}^3$ とすることが焼結後密度制御の観点から好ましい。

得られた焼結体（鉄基焼結合金材）は、切削、研削加工して所望の寸法形状のバルブシートとされる。

## 【0034】

## 【実施例】

原料粉として、純鉄粉に、表1に示す種類の、合金鉄粉あるいは合金元素粉、硬質粒子粉、あるいはさらに固体潤滑剤粉を表1に示す量だけ配合し、混合、混練して混合粉とした。なお、各原料粉の配合量は、（純鉄粉+合金鉄粉あるいは合金元素粉+硬質粒子粉）の合計量に対する質量%で表示した。固体潤滑剤粉の配合量は原料粉全量（純鉄粉+合金鉄粉あるいは合金元素粉+硬質粒子粉）100重量部に対する重量部で表示した。

## 【0035】



ついで、これら混合粉を金型に充填し、成形プレスにより圧縮・成形し圧粉体とした。なお、圧縮・成形条件を変化して圧粉体の密度を調整した。

ついで、これら圧粉体に、1000℃～1200℃の保護雰囲気（アンモニア分解ガス）中で10～30min の焼結を行う焼結工程を施し、焼結体（鉄基焼結合金材）を得た。

#### 【 0 0 3 6 】

得られた焼結体から試験片を採取し、基地部組成、焼結体の気孔率、焼結後密度を測定した。なお、気孔率は、画像解析法により測定した。また、密度はアルキメデス法により求めた。

また、得られた焼結体から、切削加工、研削加工により、バルブシート（寸法形状：φ33mm×φ29mm×6.0 mm）を加工し、単体リグ摩耗試験（耐摩耗性確認試験）および酸化試験（酸化鉄生成量確認試験）を実施した。

#### 【 0 0 3 7 】

##### ①単体リグ摩耗試験（耐摩耗性確認試験）

図4に示す単体リグ摩耗試験機を用いて単体リグ試験を実施した。バルブシート1をシリンダヘッド相当品の治具2に圧入したのち、試験機に装着した熱源（LPG + Air）3によりバルブ4およびバルブシート1を加熱しながらクランク機構によりバルブ4を上下させ、バルブ沈み量により摩耗量を測定した。なお、試験条件は、次のとおりである。

#### 【 0 0 3 8 】

試験温度：400℃（シート面）

試験時間：9.0 hr

カム回転数：3000rpm

バルブ回転数：20rpm

スプリング荷重：35kgf（345N）（セット時）

バルブ材：SUH35

リフト量：9.0 mm

##### ②酸化試験（酸化鉄生成量確認試験）

バルブシートを脱脂洗浄したのち、加熱炉に装入し、次に示す試験条件

加熱温度：300、400、500℃

加熱時間：2 h

加熱雰囲気：大気雰囲気

で熱処理を行い、熱処理前後の重量を測定し、酸化増量を求めた。なお、酸化増量(%)は、 $\left[ \left\{ (\text{熱処理後の重量}) - (\text{熱処理前の重量}) \right\} / (\text{熱処理前の重量}) \right] \times 100$  (%) で算出した。

【 0 0 3 9 】

得られた結果を表2に示す。

【 0 0 4 0 】

【表 1】

試験 No	原料粉配合量（質量％）							固体潤滑剤粉		圧粉体  密度  g/cm <sup>3</sup>	
	純鉄 粉	合金鉄粉		合金元素粉		硬質粒子粉		種 類 ** *	配合量 （原料粉 100 重量部 に対する重 量部）		
		種 類 *	配合量	種類：配合量	配合量 合計	種 類 **	配合量				
1	40.0	C	45.0	C:1.0		1.0	d	14.0	□	1.0	6.70
2	42.9	B	45.0	C:1.1		1.1	a	11.0	イ	0.5	6.70
3	68.8	—	—	C:1.2, Ni:5.0, Co:5.0		11.2	b	20.0	イ	0.5	6.60
4	63.8	—	—	C:1.2, Ni:6.0, Co:4.0, Mo:3.0		14.2	b	22.0	□	1.0	6.55
5	40.9	A	40.0	C:1.1		1.1	c	18.0	イ	2.0	6.55
6	65.8	—	—	C:1.2, Ni:6.0, Co:4.0, Cu:3.0		14.2	c	20.0	□	2.0	6.45
7	22.0	D	45.0	C:1.0		1.0	d	32.0	□	1.0	6.50
8	64.8	E	14.0	C:1.2		1.2	d	20.0	□	1.0	6.45
9	65.0	F	12.0	C:1.0		1.0	a	22.0	イ	0.5	6.40
10	38.7	B	40.0	C:1.3		1.3	a	20.0	イ	1.5	6.20
11	64.8	—	—	C:1.2, Ni:6.0, Co:3.0		10.2	b	25.0	イ	1.0	6.15
12	60.7	—	—	C:1.3, Ni:6.0, Co:4.0, Cu:3.0		14.3	c	25.0	□	1.0	6.15
13	39.8	C	45.0	C:1.2		1.2	d	14.0	□	1.0	7.05
14	38.0	E	40.0	C:2.0		2.0	a	20.0	イ	1.5	6.10
15	14.7	F	60.0	C:1.3		1.3	d	24.0	□	0.5	6.50
16	90.1	A	5.0	C:0.9		0.9	b	4.0	—	—	6.50
17	17.4	B	31.5	C:1.1		1.1	d	50.0	□	2.5	6.20
18	83.7	—	—	C:1.1, Ni:0.2		1.3	b	15.0	イ	0.3	6.00
19	40.0	C	45.0	C:1.0		1.0	d	14.0	□	1.0	6.85
20	40.0	C	45.0	C:1.0		1.0	d	14.0	□	1.0	7.00
21	61.0	C	20.0	C:1.0		1.0	b	18.0	イ	0.5	6.86
22	68.8	E	10.0	C:1.2		1.2	d	20.0	□	1.0	6.75

\*) 合金鉄粉: A: 1.0Cr-0.5Mn-0.3Mo-bal. Fe

B: 3.0Cr-0.2Mo-bal. Fe

C: 4.0Ni-1.5Cu-0.5Mo-bal. Fe

D: 1.5C-12Cr-1Mo-1V-bal. Fe (SKD11)

E: 0.8C-4Cr-5Mo-2V-6W-bal. Fe (SKH51)

F: 1.2C-4Cr-3Mo-10W-3V-10Co-bal. Fe (SKH57)

\*\*) 硬質粒子粉:

a: Cr-W-Co 系金属間化合物 (Hv:950)

b: Ni-Cr-Mo-Co 系金属間化合物 (Hv:1100)

c: Fe-Mo 系硬質粒子 (Hv:1100)

d: Fe-Ni-Mo-S 系硬質粒子 (Hv:600)

\* \*) 固体潤滑剤粒子粉: イ: MnS

□: CaF<sub>2</sub>

【0041】

【表 2】

試験 No	焼 結 体										試 験 結 果							備 考				
	基 地 部 組 成 (質量%)										硬質粒 子	固相溶 液粒子	気孔 率	焼結後 密度	単体リグ試験				酸 化 試 験			
	C	Ni	Cr	Mo	Cu	Co	その他	合金元 素合計 量	残部	面積%					体積 %	シート	バルブ		300℃	400℃	500℃	酸 化 増 量 (%)
1	1.0	11.0	—	4.0	0.7	—	Si:0.1,S:0.4	17.2	Fe	12.0	1.2	16.5	6.60	14	7	0.21	0.58	0.74	本発明例			
2	1.4	—	8.3	0.1	—	1.1	V:0.1,W:2.0,S:0.1	13.1	Fe	10.0	0.7	17.0	6.58	16	8	0.26	0.58	0.76	本発明例			
3	1.2	7.0	4.8	4.8	—	13.0	Si:0.4	31.2	Fe	18.0	0.7	17.0	6.55	14	11	0.30	0.60	0.81	本発明例			
4	1.2	8.2	5.3	8.3	—	12.8	Si:0.4	36.2	Fe	20.0	1.2	19.0	6.48	12	10	0.32	0.65	0.87	本発明例			
5	1.1	—	0.4	10.1	—	—	Mn:0.3	11.9	Fe	16.0	2.3	20.0	6.45	13	7	0.24	0.52	0.73	本発明例			
6	1.2	6.0	—	12.0	3.0	4.0	—	26.2	Fe	18.0	2.3	20.5	6.40	11	10	0.30	0.64	0.84	本発明例			
7	1.7	21.1	5.4	9.4	—	—	V:0.4,Si:0.2,S:0.9	39.1	Fe	30.0	1.2	20.2	6.45	10	13	0.18	0.52	0.67	本発明例			
8	1.3	13.2	0.6	6.3	—	—	V:0.3,W:0.8,Si:0.2,S:0.5	23.2	Fe	18.0	1.2	20.5	6.40	17	9	0.27	0.61	0.81	本発明例			
9	1.7	—	14.5	0.4	—	3.3	V:0.4,W:5.3	25.6	Fe	20.0	0.7	21.5	6.35	13	10	0.30	0.64	0.83	本発明例			
10	1.3	—	13.9	0.1	—	2.0	V:0.1,W:3.8,S:0.1	21.3	Fe	18.0	1.7	23.5	6.15	12	9	0.28	0.62	0.87	本発明例			
11	1.2	8.5	6.0	6.0	—	13.0	Si:0.5	35.2	Fe	23.0	1.2	24.0	6.12	10	8	0.33	0.71	0.97	本発明例			
12	1.3	6.0	—	15.0	3.0	4.0	—	29.3	Fe	23.0	1.2	24.0	6.10	11	10	0.29	0.73	0.97	本発明例			
13	1.2	11.0	—	4.2	0.7	—	Si:0.1,S:0.4	17.6	Fe	12.0	1.2	10.0	7.01	35	25	0.01	0.05	0.13	比較例			
14	2.9	—	14.3	2.0	—	2.0	V:0.8,Mn:0.1,W:6.0,Si:0.1	28.2	Fe	18.0	1.7	30.5	6.02	52	26	0.25	0.73	0.96	比較例			
15	2.0	15.8	2.5	8.9	—	5.6	V:2.0,Si:0.3,S:0.6,W:5.5	43.2	Fe	22.0	0.7	20.0	6.47	44	38	0.02	0.07	0.14	比較例			
16	0.9	0.4	1.0	1.0	—	1.6	Si:0.1	5.0	Fe	3.0	—	20.5	6.45	56	25	0.21	0.68	0.88	比較例			
17	1.1	33.0	1.0	14.1	—	—	V:0.1,Si:0.4,S:1.4	51.1	Fe	45.0	3.0	24.0	6.15	28	58	0.20	0.72	0.87	比較例			
18	1.1	1.7	3.6	3.6	—	6.0	Si:0.3	16.3	Fe	13.0	0.5	25.5	6.00	54	28	0.29	0.73	0.93	比較例			
19	1.0	11.0	—	4.2	0.7	—	Si:0.1,S:0.4	17.4	Fe	12.0	1.2	15.0	6.75	12	10	0.25	0.63	0.79	本発明例			
20	1.0	11.0	—	4.2	0.7	—	Si:0.1,S:0.4	17.4	Fe	12.0	1.2	12.0	6.90	16	11	0.28	0.65	0.82	本発明例			
21	1.0	2.6	4.3	4.4	0.3	7.2	Mn:0.3,Si:0.4,S:0.2	20.7	Fe	16.0	0.7	14.0	6.75	15	12	0.23	0.65	0.76	本発明例			
22	1.3	13.2	0.4	6.1	—	—	V:0.2,W:0.6,Si:0.2,S:0.5	22.5	Fe	18.0	1.2	16.0	6.80	17	9	0.25	0.62	0.75	本発明例			

## 【 0 0 4 2 】

本発明例（試験No. 1～No. 12、No.19～No.22）では、バルブシートの摩耗量は、10～17 $\mu\text{m}$ であり、相手材の摩耗量も7～13 $\mu\text{m}$ であり、各試験温度における酸化増量も多く、優れた耐摩耗性と優れた酸化鉄生成特性を同時に満足する鉄基焼結合金材となっている。一方、本発明の範囲を外れる比較例（試験No. 13～No. 18）では、バルブシートの摩耗量は28～54 $\mu\text{m}$ 、相手材の摩耗量は25～58 $\mu\text{m}$ であり、本発明例にくらべ、耐摩耗性が低下しかつ相手材攻撃性も増加し、さらに酸化増量も一定して多くなっておらず、優れた耐摩耗性と優れた酸化鉄生成特性を同時には満足されていない。とくに、焼結後密度が大きい試験No. 13（比較例）では、バルブ、バルブシート、ともに本発明例に比べ摩耗量が大きい。また気孔率が大きく、焼結後密度が小さい試験No. 14（比較例）では、とくにバルブシートの摩耗量が多い。

## 【 0 0 4 3 】

得られた鉄基焼結合金材の組織の1例を図1、図2、図3に示す。

図1（a）は、試験No. 2（本発明例）の基地部の光学顕微鏡組織であり、（b）は（a）のスケッチ図である。基地部は基地相中に硬質粒子（H）、固体潤滑剤粒子が分散している。なお、基地相の組織は、パーライト（P）、高合金拡散相（R）からなっている。Vは気孔である。

## 【 0 0 4 4 】

図2（a）は、試験No. 5（本発明例）の基地部の光学顕微鏡組織であり、（b）は（a）のスケッチ図である。

図3（a）は、試験No. 14（比較例）の基地部の光学顕微鏡組織であり、（b）は（a）のスケッチ図である。

## 【 0 0 4 5 】

## 【発明の効果】

本発明によれば、耐摩耗性および酸化鉄生成特性に優れた鉄基焼結合金材が得られ、自動車用バルブシートとして、高いA/F値を有する、機関の過酷な運転にも優れた耐久性を示し、産業上格別の効果を奏する。

## 【図面の簡単な説明】

【図 1】

(a) は、本発明例（試験No. 3）の鉄基焼結合金材の光学顕微鏡組織を示す写真であり、(b) は (a) のスケッチ図である。

【図 2】

(a) は、本発明例（試験No. 5）の鉄基焼結合金材の光学顕微鏡組織を示す写真であり、(b) は (a) のスケッチ図である。

【図 3】

(a) は、比較例（試験No.14）の鉄基焼結合金材の光学顕微鏡組織を示す写真であり、(b) は (a) のスケッチ図である。

【図 4】

単体リグ摩耗試験機の概略説明図である。

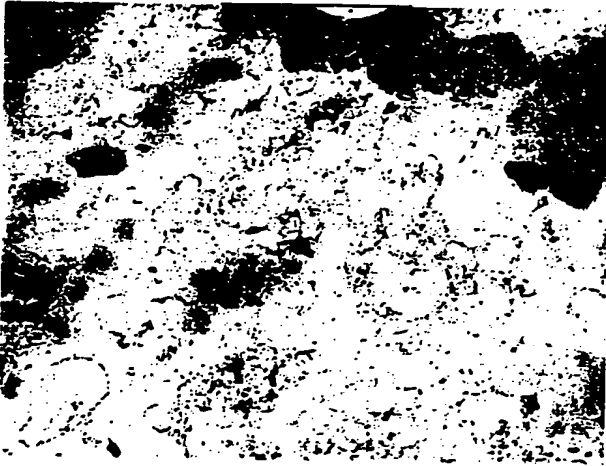
【符号の説明】

- 1 バルブシート
- 2 治具
- 3 熱源
- 4 バルブ
- P パーライト
- H 硬質粒子
- R 高合金拡散相
- V 気孔

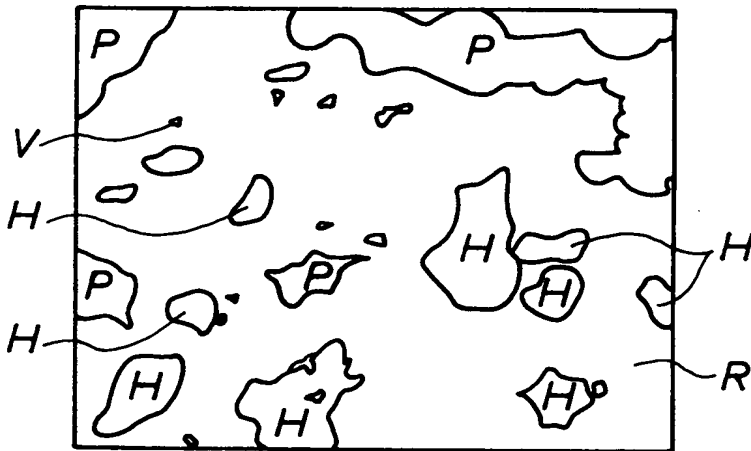
【書類名】 図面

【図 1】

(a)

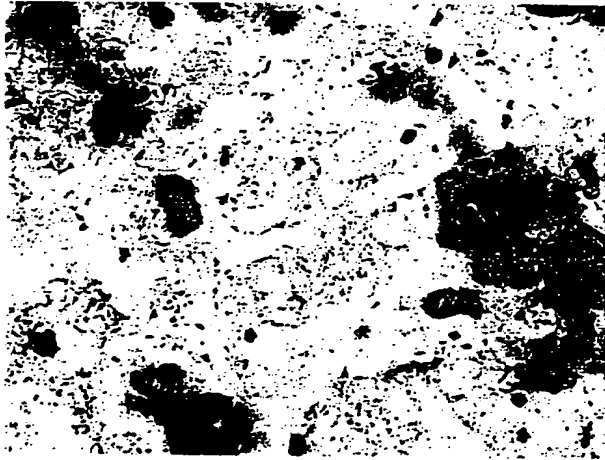


(b)

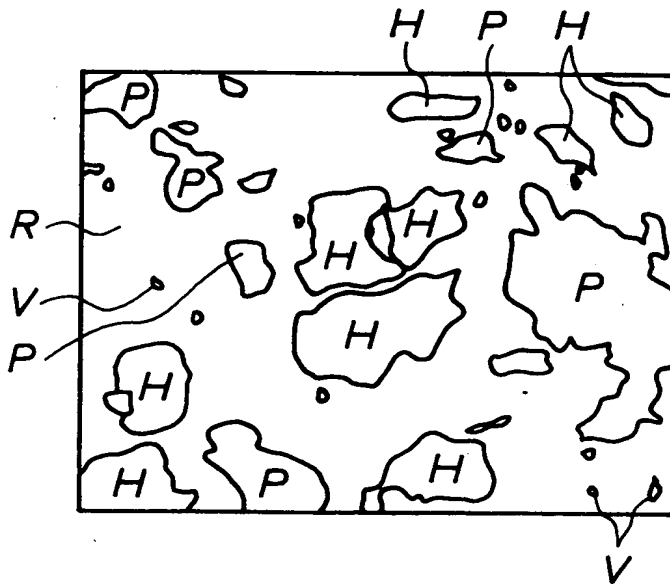


【図 2】

(a)



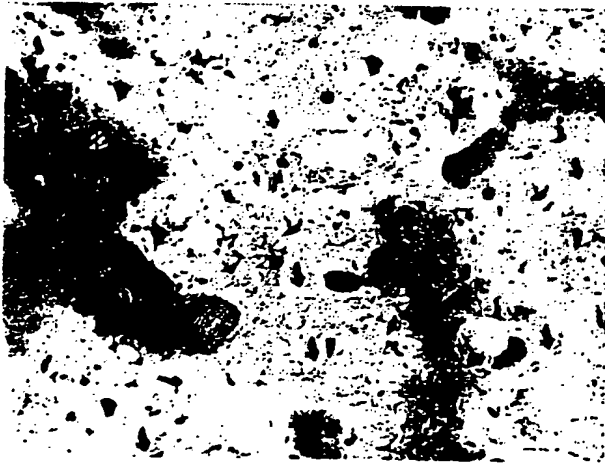
(b)



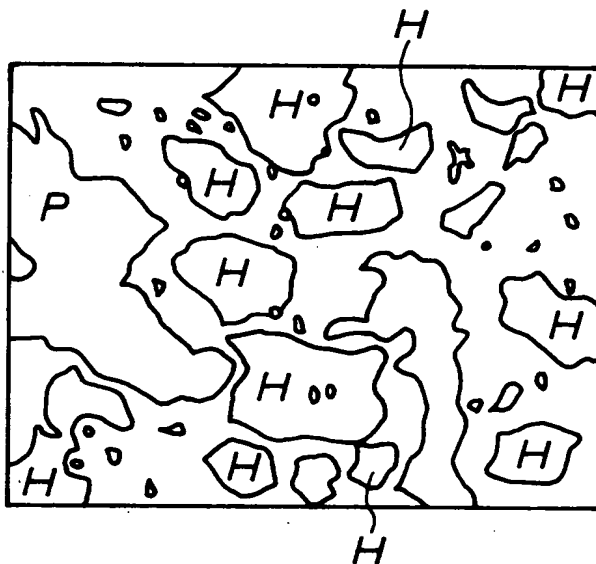


【図3】

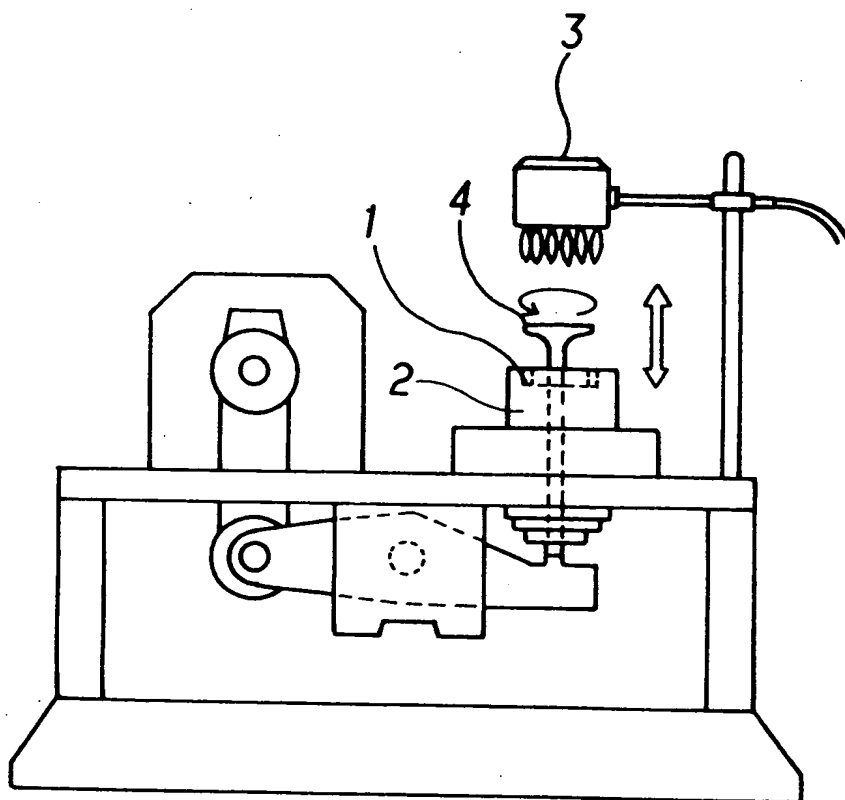
(a)



(b)



【図4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐摩耗性に優れたバルブシート用鉄基焼結合金材およびその製造方法を提案する。

【解決手段】 基地相中にC、Cr、Mo、Co、Si、Ni、S、Feのうちから選ばれた1種または2種以上の元素からなる硬質粒子を分散させ、かつ気孔率を体積率で12～25%、焼結後密度を $6.1 \sim 6.9 \text{g/cm}^3$ とする。これにより、内燃機関運転時に酸化鉄の生成が促進され耐摩耗性が顕著に向上する。なお、基地相と前記硬質粒子を含む基地部を、Ni、Cr、Mo、Cu、Co、V、Mn、W、Cのうちから選ばれた1種または2種以上を合計で10.0～40.0%含有し、残部が実質的にFeからなる組成とすることが好ましい。なお、基地相中にさらに硫化物および弗化物のうちから選ばれた1種または2種以上の固体潤滑剤粒子を面積率で0.3～3.5%分散させることが好ましい。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [390022806]

1. 変更年月日	2003年 4月 1日
[変更理由]	住所変更
住 所	埼玉県さいたま市中央区本町東五丁目12番10号
氏 名	日本ピストンリング株式会社